

<번역論文>

Alumina 被膜의 構造와 發色에 關한 研究(II)

高橋俊郎* 呂運寬**訳

3. 陽極酸化被膜의 構造

3-1 序言

前章까지의 結果에 의하여 被膜은 약간의 電解液成分과 素材中の 合金成分을 含有한 非晶質의 알루미늄 酸化物임이 判明되었다. 이에 本章에서는 被膜構造를 더욱 詳細히 檢討하기 위하여 電子線回折法에 의한 被膜構造의 解析, X線 마이크로아나라이저에 의해, 被膜中の Al K α 線으로부터 Al과 O의 結合狀態의 解析 및 X線 動徑分布解析法에 의한 被膜構造의 解析등을 行하였다.

3-2 實驗方法 및 測定方法

3-2-1 試料 및 試料調製法

3-2-1-1 電子線回折用試料

試料는 黃酸被膜, 蔞酸被膜, 設과살틸酸 被膜의 3種類로 하고 被膜生成 條件은 표 2-2(금속표면처리 12卷 3號 p.184)에 나타낸 것과 같다. 機械적으로 구부러서 剝離한 被膜을 다시 微細粉으로하여 測定用試料로 하였다.

3-2-1-2 X線 微量分析用 試料

試料로서 사용한 陽極酸化被膜은 表 2-2(금속표면처리 12卷 3號 p.184)에 나타낸 八種類로 하였다. 陽極酸化後에 이것을 約1cm로 切斷

하고 樹脂中에 묻어서 炭化珪素의 研磨紙 및 다이아몬드페이스트를 사용하여 研磨後 超音波 洗淨을 행한 것을 試料로 하였다.

3-2-1-3 X線動徑分布解析用 試料

使用한 試料는 마찬가지로 表 2-2(금속표면처리 12卷 3號 p.184)에 나타낸 八種類이며 被膜을 剝離後 微粉化한 것을 試料로 하였다.

3-2-2. 測定方法

3-2-2-1 電子線回折法에 의한 測定

裝置는 日本電子株式會社製·JEM-100B型 電子顯微鏡을 使用하였다. 撮影條件은 加速電壓 80 K ν , 露光時間 約 40秒로 回折像을 取하였다. 標準回折像에는 金箔과 酸化마그네슘의 單結晶을 使用하였다. 이것들을 基本으로하여 被膜의 面間隔을 求하고 또 ASTM카드와 對照하여 그 同定을 行하였다.

3-2-2-2 X線數量分析器에 의한 Al K α 線의 測定

一般으로 Al과 O의 結合狀態가 變化하면 Al K α 線의 케미칼 싯트(Chemical Shift)가 일어난다. 그러므로 8種類의 被膜에 관하여 Al K α 線의 케미칼 싯트를 測定하여 그것과 配位數 既知의 알루미늄 化合物(配位數 4의 CaO·Al₂O₃)의 그것과를 比較함으로써 被膜中の 알루미늄의 配位數를 檢討하였다.

裝置는 島津製作所製·ARL·EMX-2A型을 使用하고 分光結晶은 ADP로서, 加速電壓 20 K ν 試料電流 約 0.01 μ A, 溫度 24 \pm 1 $^{\circ}$ C의 條件에서 測定하였다. 測定에 임하여서는 알루미늄의 X線強度가 1,000 ~ 10,000 cps 가 되도록 電子線徑을 2 μ 로 하고 Al K α 線의 피크를 스텝캐닝법(스텝幅 0.001 Å , 計數時間 20秒)으로 測定하였다. 스텝의 幅의 測定誤差는 $2 \times 10^{-4} \text{Å}$

* 日本 輕金屬工業(株) 取締役 開發本部長

** 弘益工業專門大學 教授

이며, 電子線의 照射時間은 4分以内로 하였다.

3-2-2-3 X線動徑分布 解析法

被膜을 構成하는 重要한 元素인 Al과 O에 관하여 미리 想定한 Al-O結合의 모델의 그것들과 比較하여 그 最隣接原子的 原子間距離와 配位數등을 檢討하였다. X線動徑分布解析을 다음과 같은 順序로 行하였다.

(i) 被膜의 密度와 含有元素의 物比의 測定

被膜의 密度는 피크노메터를 使用하고 浸液으로서 벤젠과 四鹽化炭素를 使用하였다. 物比는 表 2-4 (금속표면처리 12卷 3號 p.186)의 化學分析值에서 計算하였다.

(ii) X線散亂強度의 測定

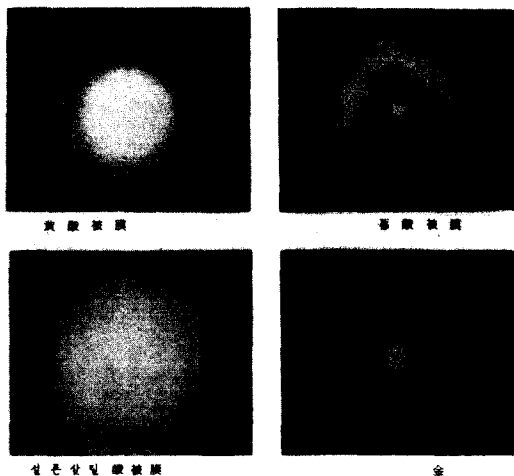
裝置는 理學電機株式會社製·D-9C型粉末X線 디프랙트메터를 使用하였다. X線의 散亂度曲線은 Cu K α 와 Mo K α 의 2개에 의하여 얻었다. Cu K α 線에 관하여서는 3°C에서 78°C의 範圍에서 1°C마다 $\sin \theta / \lambda$ 가 0.4 까지, Mo K α 線에 관하여서는 15°C에서 92°C의 範圍에서 0.5°C마다 $\sin \theta / \lambda$ 가 0.1 까지 求하였다.

測定은 40秒의 定時法으로 스텝스캐닝法에 의하여 行하였다.

3-3 實驗結果

3-3-1 電子線回折法에 의한 結果

黃酸被膜, 蓆酸被膜, 설퍼살틸酸被膜의 試料에 관한 電子線回折像을 寫真 3-1에 나타낸다. 寫真에는 回折斑點과 하로우狀의 環을 볼 수 있었다. 이 回折像을 基本으로하여 解析을 行한 結果를 表 3-1에 나타낸다. 이들 實測值은 ASTM 카드의 γ -Al₂O₃의 值와 符合되는 것이었다.



寫真 3-1 酸化被膜의 電子線回折像

3-3-2 被膜中の 알루미늄의 케미칼실프트의 測定

圖 3-1에 나타낸것 같은 Al K α 線의 強度分布曲線에서 알루미늄素材와 被膜中の 알루미늄의 Al K α 線의 波長 λ_1 과 λ_2 에서 케미칼실프트를 求하고 被膜中の 알루미늄의 配位數를 比較檢討하였다. 이 케미칼실프트의 值를 表 3-2에 나타낸다.

그值는 平均하여서 0.0016 ~ 0.0020 Å이며 이것들의 值를 分光結晶 EDDT를 使用했을 경우의 12θ 로 換算한 值와 從來의 研究에 의한 值²⁴⁾와를 比較하였다. 그 結果는 圖 3-2에 나타낸 바와 같이 알카리性 被膜을 除外하면 Al K α 線의 케미칼실프트는 4내지 6配位の 거의 中間에 相當하는 值를 나타냄을 알아냈다.

3-3-3 X線動徑分布解析法에 의한 結果

被膜中の 含有元素의 物比 및 密度를 表 3-3에 나타낸다. X線散亂強度의 測定은 吸收因子 偏光因子의 補正을 行하고 Cu K α 에서 얻은 值와 Mo K α 에서 얻은 值와를 $\sin \theta / \lambda$ 가 0.2 ~ 0.4의 範圍에서 서로 연결을 맺어 콘프톤 散亂을 補正한 후에 規格化를 行하고 絶對尺度로 換算하였다.

圖 3-3에는 一例로서 蓆酸被膜의 X線散亂強度 曲線을 나타낸다. 또 補正된 蓆酸被膜의 그것을 圖 3-4中的 曲線(I)은 補正曲線이며 曲線(II)은 全散亂強度의 理論值이다.

散亂強度曲線의 值를 下記式에 의하여 푸리에 (Fourier) 變換하여 示差動徑分布函數值를 얻었다.

$$4\pi r^2 \sum K_m (g_m(r) - g_0) = \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty S_i(S) \sin Sr dS$$

여기서 K_m은 原子的 種類에 의한 定數, g_m(r)은 電子密度分布函數, g₀는 g_m(r)의 平均值 r은 任意의 原子로 부터의 距離이다. 얻어지는 結果를 橫軸에 原子間距離, 縱軸에 示差動徑分布函數值로서 프로트하였다. 代表的인것을 圖 3-5 圖 3-6에 나타낸다.

이 曲線의 피크의 位置는 被膜中에 存在하는 原子對의 原子間 距離를 나타내는 것이다. 表 3-4에는 그들 原子間 距離를 나타낸다.

3-4 考 察

電子線回折法에 의하여 黃酸被膜, 蓆酸被膜, 설퍼살틸酸 被膜을 조사한 結果 그것들은 表 3-1에 나타낸 바와 같이 ASTM카드의 γ -Al₂O₃의 그것과 거의 一致한다는 것을 알 수 있었다. 따라서 電子線回折의 解析結果로는 回折에 寄与

表 3 - 1 被膜의 電子回折像의 解析結果

實 測 值			γ-Al ₂ O ₃ (ASTM에 의함)		
黃酸被膜	蔞酸被膜	실포살틸酸被膜	d (Å)	I/I ₀	hkl
d (Å)	d (Å)	d (Å)	d (Å)		
4.54 m	-	-	4.56	40	111
2.63 w	2.79 w	2.77 w	2.80	20	220
2.34 m	2.40 m	2.37 m	2.39	80	311
-	-	-	2.28	50	222
1.74 s	1.59 s	1.95 s	1.977	100	400
1.53 w	1.52 s	1.51 w	1.520	30	511
1.33 s	1.38 s	1.38 s	1.395	100	440
-	-	-	1.140	20	444

(註) s는 Strong, m는 Medium, w는 Weak의 略號이다.

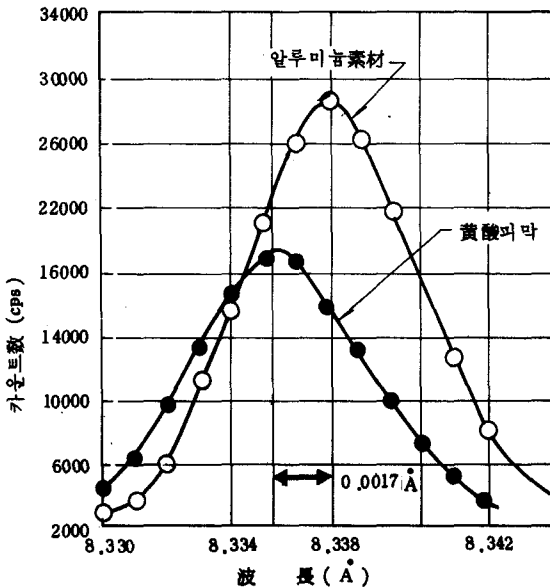


圖 3 - 1. 化學結合變化에 따른 Al Kα線 스펙트럼의 變化

하는 物質은 γ-Al₂O₃을 主体로 하는 物質이라는 것이 結論되워졌다.

X線마이크로아나라이저에 의하여 前述한 8種의 試料에 關於하여 그들 Al Kα線의 케미칼싯트를 檢討한 結果를 表 3 - 2에 나타냈는데 Δ2θ의 値는 0.065 ~ 0.081° (2θ)의 範圍에 들어있다. 이들 値는 配位數 4의 CaO·Al₂O₃의 値 0.041° (2θ)와 配位數 6의 d-Al₂O₃의 0.089° (2θ)의 거의 中間에 位置한다. 따라서 이들 値는 4配位와 6配位の 中間의 値이나 이것들이

5配位の 配位數를 취하는 것인지 4配位와 6配位の 雙方을 취하는 것인지는 이 結果만으로서 알 수가 없다. 그리고 알카리被膜의 것은 다른것에 比較하여 6配位の 그것에 가까운 値이다.

X線動徑分布解析法에 의하여 같은 8種類의 被膜에 關於하여 그 原子間距離를 檢討한 結果는 다음과 같다. 圖 3 - 5, 圖 3 - 6 및 表 3 - 4를 보면 1.91 Å附近에 나타나는 피크가 Al-O의 結合에 의한 것이라고 한다면 結晶에 있어서 알려지고 있는 Al-O間的 距離는 알루미늄이 四面體 4配位를 하였을 경우에는 1.77~1.83 Å 정도이고 八面體 6配位の 경우에는 1.90~1.95 Å 정도이다. 따라서 被膜中の Al은 이들의 中間이지만 오히려 6配位에 가까운 値를 나타내게 된다. 平均 2.69 Å附近에 나타나는 피크는 第二隣接 原子의 O-O間的 距離 또는 스핀넬構造의 γ-Al₂O₃에 있어서의 6配位の Al과 4配位の Al에 相當하는 距離이다. 以上の 原子間距離의 考察에서 Al-O의 配位는 4와 6의 中間이며 6配位에 가까운 것으로 생각된다.

以上の 結果로부터 被膜中の Al은 γ-Al₂O₃의 構造에 있어서와 같은 4配位와 6配位를 취하는 것이라 생각된다.

4. 被膜의 劣色原因에 관한 檢討

4-1 서론

前章까지에서 被膜構造에 關於하여 대강의 概念을 얻었으므로 本章에 있어서는 지금까지 얻어진 結果를 기초로하여 被膜의 劣色原因을 考察

表 3 - 2 各種 被膜의 $\Delta 2\theta$ 의 比較

被膜의 種類	項目	$\Delta \lambda$ (Å)			$\Delta \lambda$ (Å)의 平均值	$\Delta 2\theta$ 의 換算值
黃 酸 被 膜		0.0018	0.0017	0.0017	0.0017	0.069
修 酸 被 膜		0.0015	0.0016	0.0016	0.0016	0.065
에 머 탈 被 膜		0.0018	0.0017	0.0016	0.0017	0.069
크 림 酸 被 膜		0.0017	0.0016	0.0017	0.0017	0.069
설퍼살틸酸被膜		0.0019	0.0017	0.0017	0.0018	0.073
페놀설퍼酸被膜		0.0016	0.0016	0.0016	0.0016	0.065
알 카 리 被 膜		0.0022	0.0021	0.0018	0.0020	0.081
黃 酸 被 膜		0.0018	0.0017	0.0017	0.0017	0.069
CaO·Al ₂ O ₃		0.0010	0.0010	0.0009	0.0010	0.041
α -Al ₂ O ₃		0.0023	0.0022	0.0022	0.0022	0.089

- (註) 1. 이 實驗의 返復精度는 $\pm 0.0002 \text{ \AA}$ 이다.
 2. $\Delta \lambda$ 로부터 $\Delta 2\theta$ 으로의 換算은 $1^\circ = 0.0247 \text{ \AA}$ ($2d = 8.808 \text{ \AA}$)로 計算하였다.

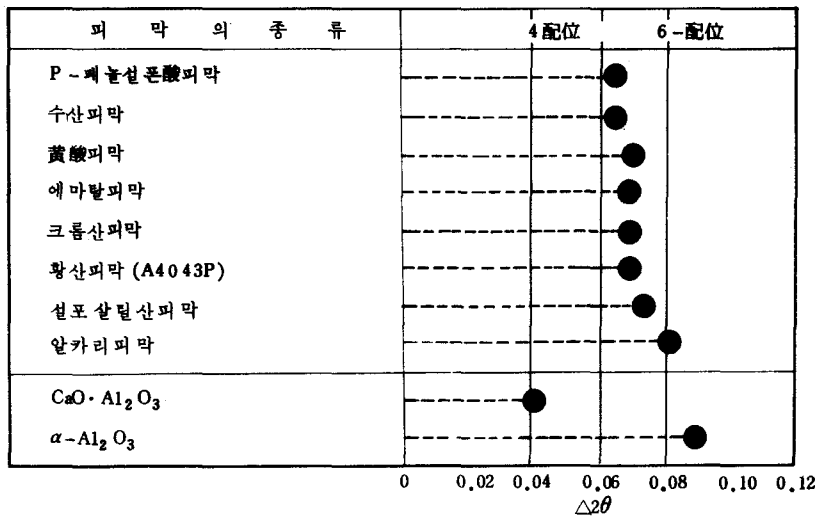


圖 3 - 2 各種 피막의 Al 配位數

한다. 이 目的을 위하여 各種의 機器分析을 導入하여 얻어지는 各種의 데이터를 比較檢討하여 発色機構를 研究하였다. 먼저 可視吸收스펙트를 測定하여 特定波長의 選擇吸收의 有無를 조사하고 다음에 赤外線吸收스펙트에서 被膜中の 分子나 이온들의 発色에의 寄与에 關하여 檢討하였다. 나아가서 X線마이크로나라이저에 의하여 被膜斷面을 線分析하고 諸元素의 濃度分布를 測定하였다. 또 被膜을 加熱處理하여 이때의 脱色過程과 結晶化의 關係를 X線回折法으로 檢討하였다.

4 - 2 實驗方法 및 測定法

4 - 2 - 1 試料 및 試料調製法

可視吸收스펙트, 赤外線吸收스펙트, 마이크로아

나라이저의 各에 關하여서는 表 2 - 2 (금속표면 처리 12卷 3號 p.184)에 나타낸 8種類의 被膜을 試料로 하였다.

試料는 모두 알루미늄에 被膜을 生成한 板狀인 것을 그대로 使用하였다.

X線回折 및 脱色과 轉移를 檢討하기위한 試料는 黃酸被膜, 설퍼살틸酸被膜 및 페놀설퍼酸被膜의 三種類로 하였다.

X線回折用試料는 機械的으로 꺾어 被膜을 剝離하고 微粉化하였다. 그리고 脱色の 測定用試料는 板狀인 것을 그대로 使用하였다.

4-2-2 可視吸收스펙트測定

裝置는 島津製作所製 · RSF -7B型 分光光度計를 使用하고 反射法으로 測定하였다.

表 3 - 3 被膜中の含有元素, 물比와 密度

被膜의種類	含有元素의 물比					密度 (g/cm ³)
	Al	O	Fe	S	P.C, Si	
黃酸被膜	0.3455	0.6203	0.0003	0.0340	-	3.0200
蔞酸被膜	0.4000	0.6000	-	-	-	2.9600
에머탈被膜	0.4000	0.6000	-	-	-	3.0900
크롬酸被膜	0.4000	0.6000	-	-	-	2.9400
설포살틸酸被膜	0.3591	0.6147	0.0006	0.0253	-	2.9880
페닐설포酸被膜	0.3523	0.6167	0.0012	0.0293	C: 0.0004	3.0400
알카리被膜	0.7161	0.2769	0.0055	-	P: 0.0012	2.9600
黃酸被膜 (A 4 0 4 3 P)	0.2973	0.5685	0.0011	0.0411	Si: 0.0920	3.0300

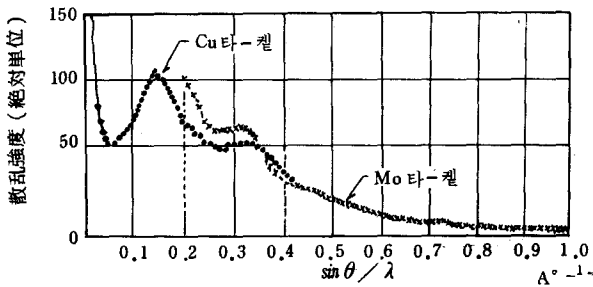


圖 3-3 蔞酸피막의 X線 散亂強度曲線

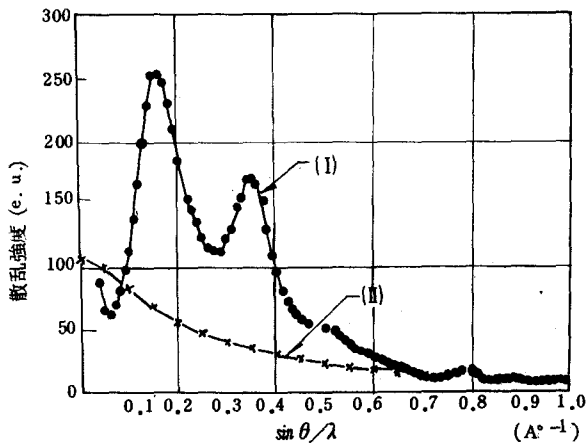


圖 3-4 蔞酸피막의 X線 散亂強度 補正曲線

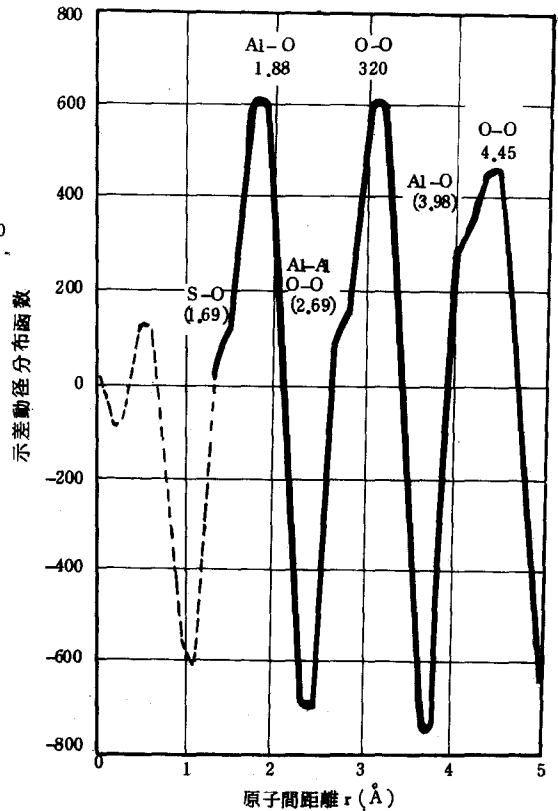


圖 3-5 黃酸피막의 示差動徑分布曲線

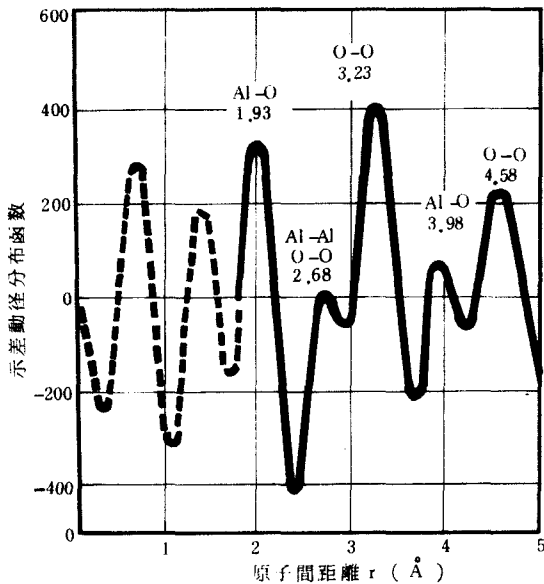


圖 3-6. 수산화알루미늄의 示差動徑分布曲線

測定렌지는 O-100, 슬릿幅 0.05 mm로 하였다.

4-2-3 可視吸收스펙트의 測定

測定裝置는 日本分光工業株式會社製 ·CS-403G 型 赤外分光光度計를 使用하고 多重反射法으로 測定하였다. 測定은 13回 反射하여 行하였다.

4-2-4 X線마이크로아나라이저에 의한 測定

裝置는 島津製作所製 ·EMX-2A型을 使用하고 加速電壓 20Kv, 試料電流 0.05~0.1μA, 電子線徑은 約 1μ로 하였다. 分光結晶은 LIF, ADP 및 KAP를 使用하였다. 測定試料는 10×10 mm의 板狀試料는 埋込樹脂中에 固定시켜 鏡面研磨를 行한 후 카본 또는 크롬蒸着을 行하여서 測定하도록 하였다.

4-2-5 被膜의 脱色과 轉移의 測定

被膜의 加熱은 酸化雰囲気下의 電氣爐中에서 行하고 昇溫速度 200°C/hr 保持時間 1時間 測定溫度範圍는 室溫~1,050°C의 條件으로 加熱後

表 3-4 被膜의 示差動徑分布関數曲線의 極大值에 對한 原子間距離

被膜의 種類	原子間距離 (Å)												
	1.5 ~ 2.0	2.0 ~ 2.5	2.5 ~ 3.0	3.0 ~ 3.5	3.5 ~ 4.0	4.0 ~ 4.5	4.5 ~ 5.0	5.0 ~ 5.5	5.5 ~ 6.0	6.0 ~ 6.5	6.5 ~ 7.0	7.0 ~ 7.5	7.5 ~ 8.0
黃酸被膜	1.88	-	2.69	3.20	3.98	4.45	-	5.40	5.80	-	-	7.00	-
藤酸被膜	1.93	-	2.68	3.23	3.98	-	4.58	5.25	5.95	-	6.63	7.25	7.93
에머달被膜	1.95	-	2.70	3.25	3.98	-	4.60	5.23	5.95	-	6.58	7.28	7.78
크롬酸被膜	1.93	-	2.70	3.23	3.98	-	4.60	-	5.90	-	6.53	7.28	7.83
설포살틸酸被膜	1.88	-	2.69	3.20	-	4.15 4.45	-	5.48	5.80	-	6.75	7.05	-
페놀술폰酸被膜	1.90	-	2.80	3.25	-	4.05	4.58	5.25	5.93	-	6.55	7.25	7.80
알카리被膜	1.90	-	2.70	3.25	-	4.23	4.85	-	5.75	-	6.45	7.23	7.93
黃酸被膜 (A4043P)	1.93	-	2.65	3.23	3.98	-	4.53	5.23	5.95	-	6.63	7.25	7.90

空氣中에 들어내어 被膜의 色調變化를 눈으로 觀察하였다.

轉移過程은 試料를 酸化雰圍氣電氣爐中에서 加熱溫度 900°C까지는 2時間, 1,000°C, 1,050°C는 1時間의 保持後 X線回折法에 의하여 測定하였다.

4-3 實驗結果

4-3-1 可視吸收스펙트 분석

8種類의 被膜의 可視吸收스펙트를 測定한 結果를 圖 4-1에 나타낸다. 스펙트는 모두 브로우드吸收로서 特定波長의 吸收는 볼 수 없었

다. 굳이 말하자면 紫外部領域에 강한 브로우드吸收를 볼 수 있었다. 또 藤酸被膜과 A4043P材의 黃酸被膜의 吸收는 다른것 보다 약간 빛나가는 傾向을 나타내며 브론즈堯色被膜은 모두 透光度가 낮은 值를 나타내고 있다.

4-3-2 赤外線吸收스펙트 분석

8種類의 被膜의 赤外線吸收스펙트를 測定한 結果를 圖 4-2에 나타낸다. 단, 크롬酸被膜과 알카리被膜에 관하여서는 全被膜에 共通된 吸收 밖에 볼 수 없었으므로 이 圖에서는 削除하였다.

어느 스펙트도 1120 cm⁻¹에 明確한 吸收를 볼 수 있었다.

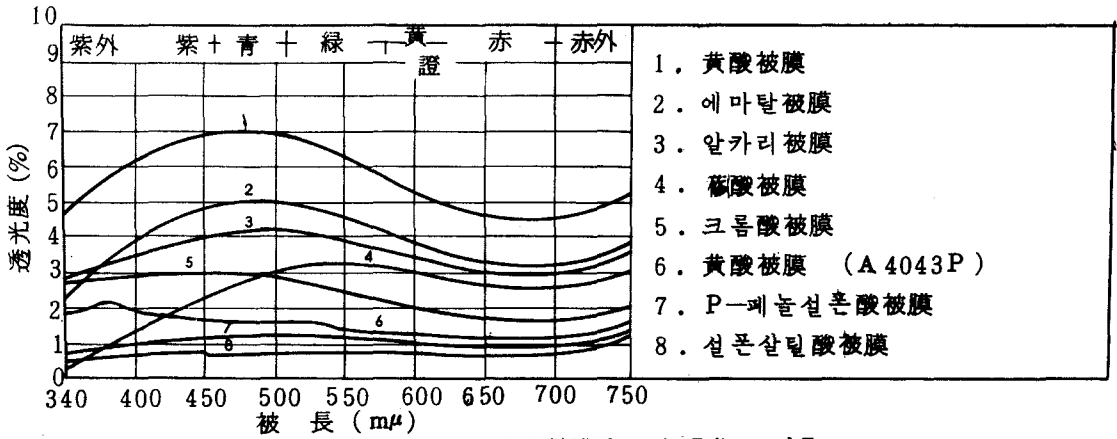


圖 4-1 酸化被膜의 可視吸收 스펙틀

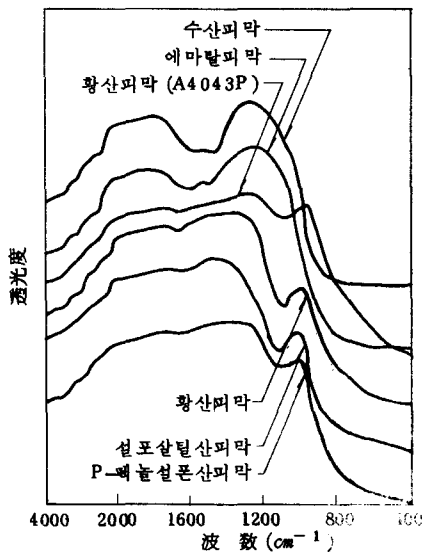


圖 4-2 산화피막의 赤外線吸收 스펙틀

4-3-3 X線마이크로아나라이저에 의한 被膜의 線分析

Al100P材의 黃酸被膜의 分析結果를 圖 4-3에 나타낸다. Al, O, Si는 被膜의 斷面에서 거의 均一하게 分布하고 있지만 Fe는 確認할 수 없었다.

舊酸被膜의 그것은 圖 4-4와 같으며 Al, O는 거의 均一하게 分布하고 있지만 Al의 濃度는 黃酸被膜보다는 높고 Fe가 偏在하고 있음을 볼 수 있었다. 그러나 C는 檢出되지 않았다.

에머탈被膜에서는 圖 4-5와 같고 Al은 不均一한 分布를 나타냈다. Fe는 거의 볼 수 없었고 Ti가 不均一한 分布를 하고 있고 表面層 일수

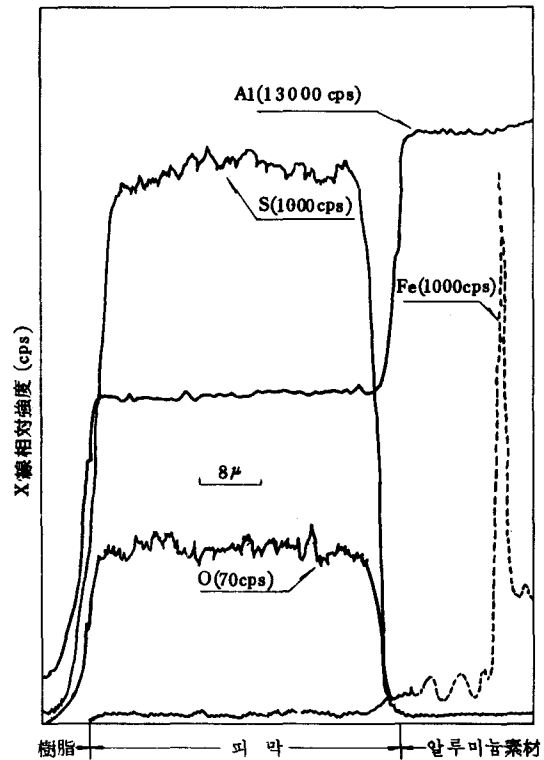


圖 4-3 황산피막중의 元素의 濃度分布

록 높은 分布를 나타냈다.

크롬酸被膜에서는 圖 4-6과 같은 結果로 되며 Al이 極히 不均一한 分布를 나타내고 Cr은 상당히 均一하게 分布되어 있었다.

설폰살틸酸被膜에서는 圖 4-7에서 보는 바와 같이 Al, O, S의 分布는 黃酸被膜에 비하여 모두 均一하며 그것들의 分布狀態에는 거의 差를

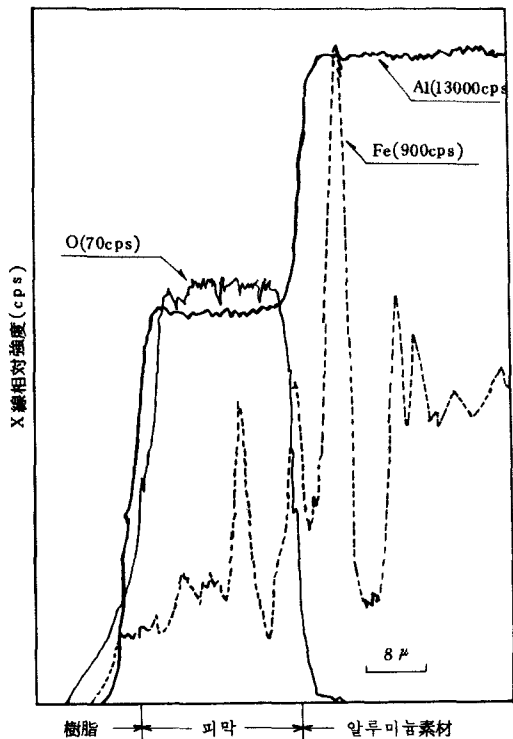


图 4-4 수산피막중의 元素의 濃度分布

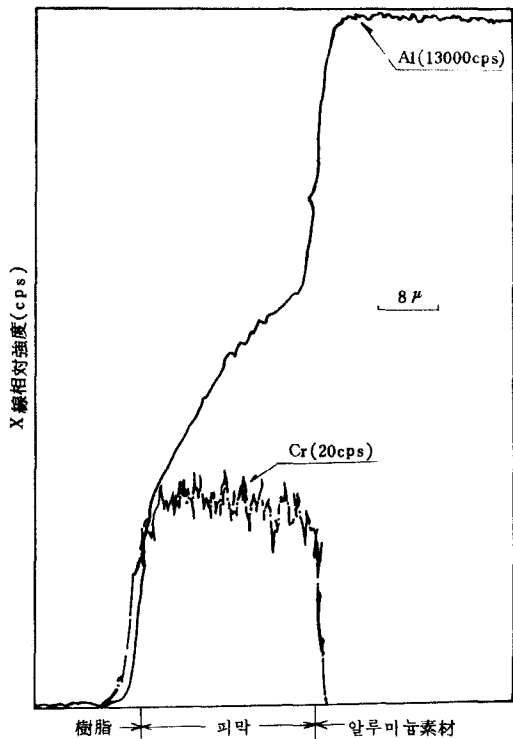


图 4-6 크롬산피막중의 元素의 濃度分布

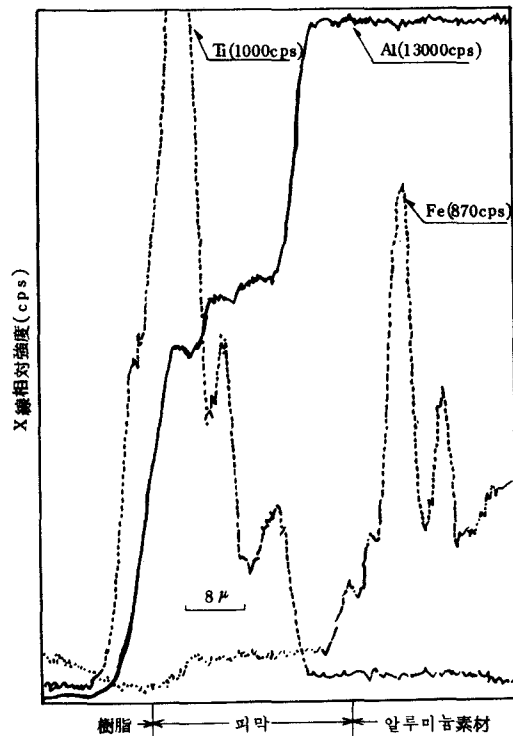


图 4-5 에마랄피막중의 元素의 濃度分布

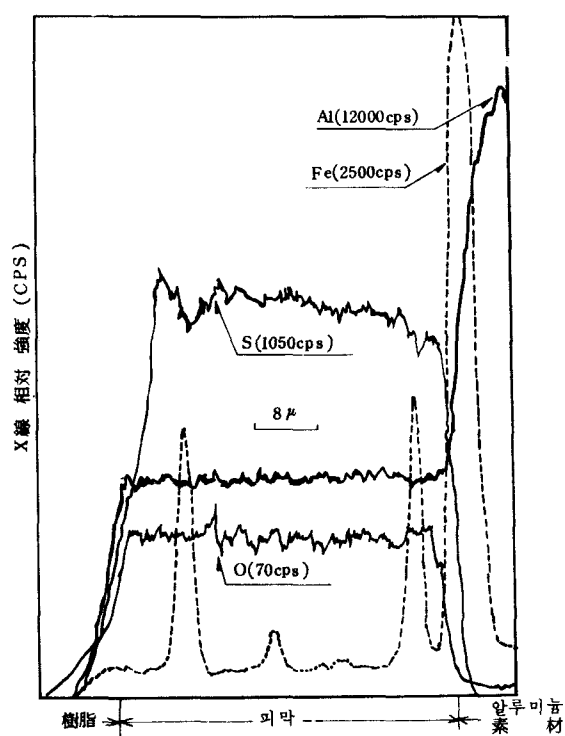


图 4-7 셀포탈텔산피막중의 元素의 濃度分布

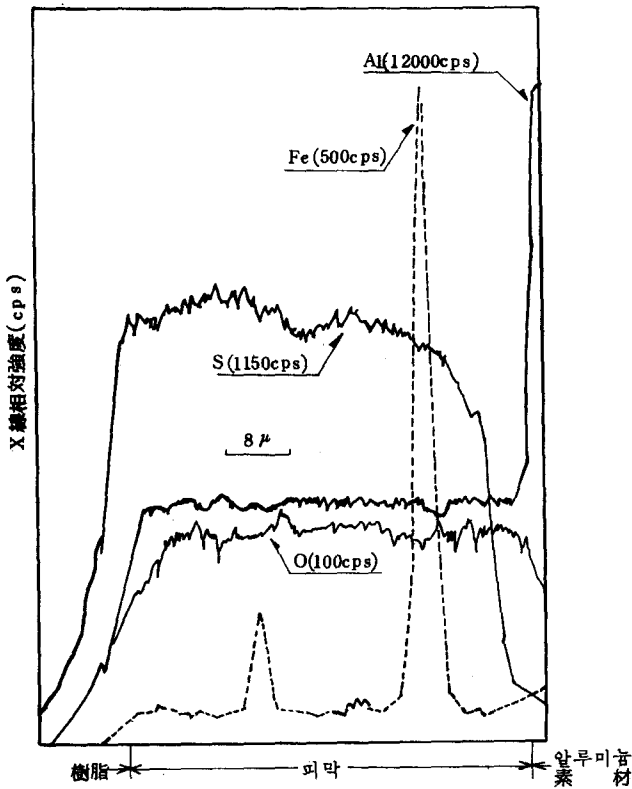


圖 4-8 P-페놀설폰산피막중의 元素의 濃度分布

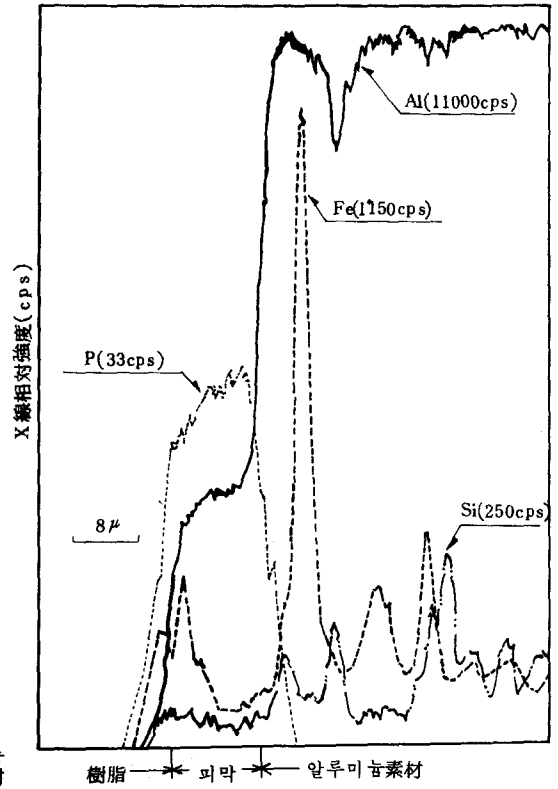


圖 4-9 알카리피막중의 元素의 濃度分布

表 4-1 各種 被膜의 色 및 成分元素의 濃度分布

被膜의 色 및 元素 被膜의 種類	被膜의 色	Al	O	Fe	Si	Ti	P	Cr	S
黃 酸 被 膜	無色透明	○	△	-					△
蔞 酸 被 膜	黃 色	○	○	×					
에 머 탈 被 膜	乳 灰 色	△		-	×	×			
크 림 酸 被 膜	乳 白 色	△						○	
실 포 살 티 酸 被 膜	暗 褐 色	△		×					△
페 놀 설폰 酸 被 膜	暗 褐 色	○	○	×					△
알 카 리 被 膜	乳 白 色	○	○	×	-		△		
黃酸被膜 (A4 04 3P)	黑 灰 色	○	○	×	×				△

(註) ○ : 均一한 濃度分布
 △ : 不均一한 濃度分布
 × : 런덤한 濃度分布

- : 檢出되지 않은 것을 표시한다.
 空欄 : 測定하지 않은 것을 나타낸다.

볼 수 없었다. 단, Al의 濃度에는 그 差를 볼 수 있었다. 또 Fe는 素材中과 마찬가지로 被膜中에서도 偏在하고 있었다. p-페놀설폰酸 被膜에서는 圖 4-8과 같으며 Al, O, S의 分布狀

態와 濃度는 실퍼살티酸被膜과 類似해있고 Fe는 被膜中에서 偏在하고 있다.

알카리被膜은 圖 4-9에 나타낸 바와 같이 Al, P는 不均一하게 分布하고 있다. Fe는 偏在되

被膜의 種類 \ 加熱 溫度 (°C)	加熱 前	400	500	600	700	800	900	1000	1050
黃 酸 被 膜									
실론살틸 酸被膜									
페놀실론 酸被膜									

寫眞 4-1 酸化被膜의 加熱에 의한 脫色變化

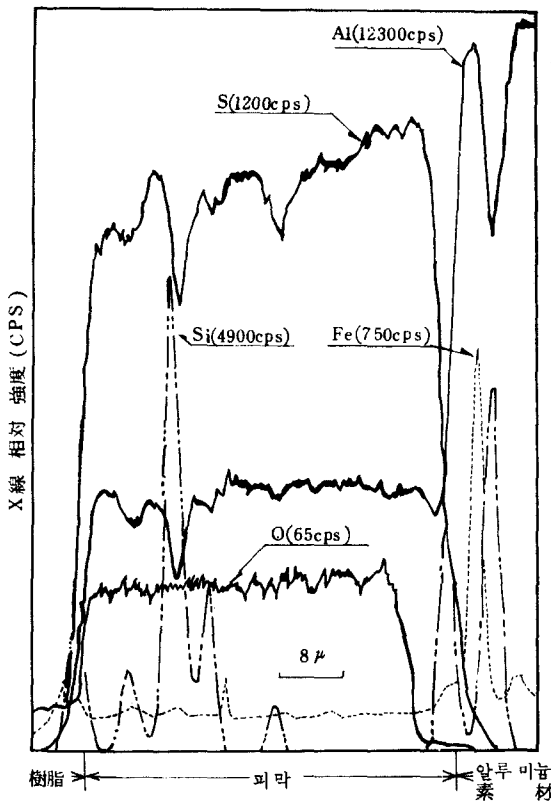


圖 4-10 황산피막중의 원소의 濃度分布 (A4043P)

있으며 Si는 거의 볼 수 없었다.

A4043P材의 黃酸被膜은 圖 4-10에서 볼 수 있듯이 Al, S, O는 거의 均一하게 分布되어 있고 Al100P材의 黃酸被膜과 類似하였다.

Fe는 거의 볼 수 없었고 Si의 高濃度 偏在을 볼 수 있었다.

以上的 結果로부터 被膜中의 諸元素의 濃度 分布를 總括하면 表 4-1과 같이된다.

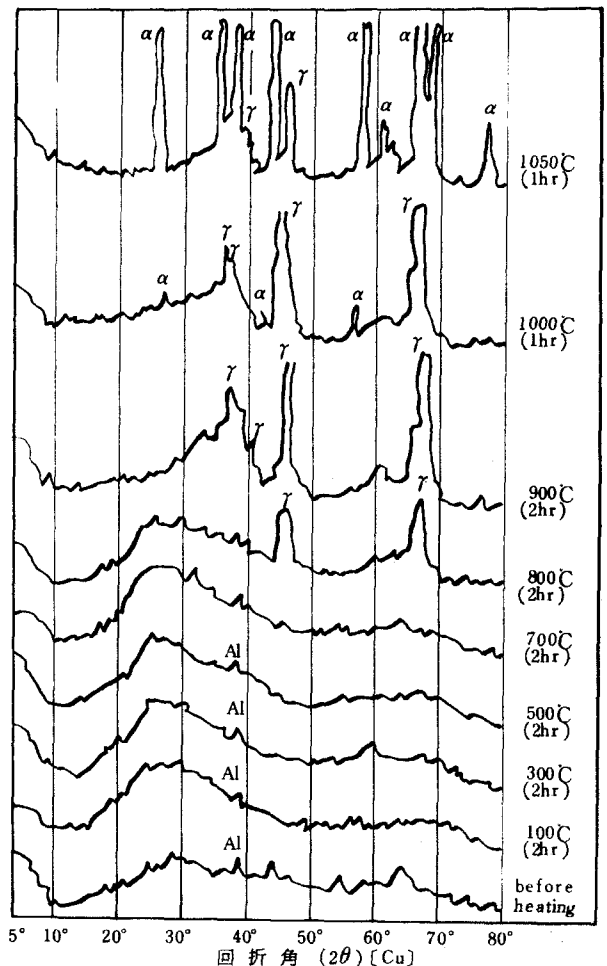


圖 4-11 실포살틸산피막의 加熱前後에 있어서의 X線 回折度

4-3-4 被膜의 加熱에 의한 脫色과 전이

加熱에 의한 脫色變化를 寫眞 4-1에 나타낸다. 브론즈색으로 脫色한 被膜은 400°C ~ 800°C사이

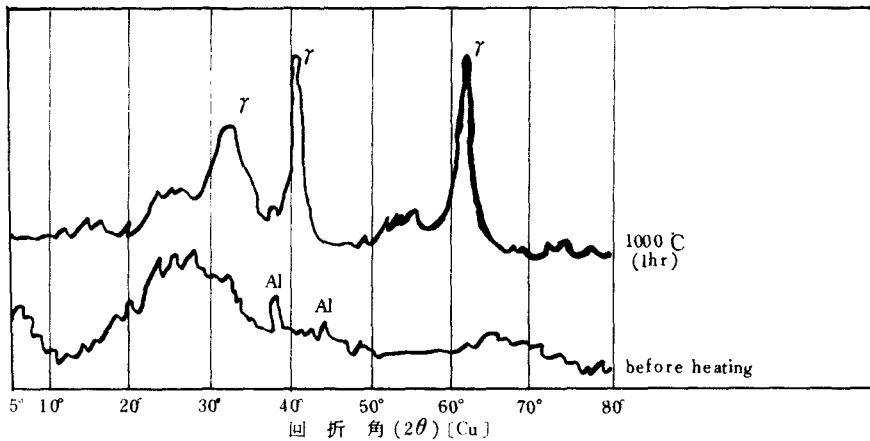


圖 4-12 黃酸피막의 加熱前後에 있어서의 X線 回折圖

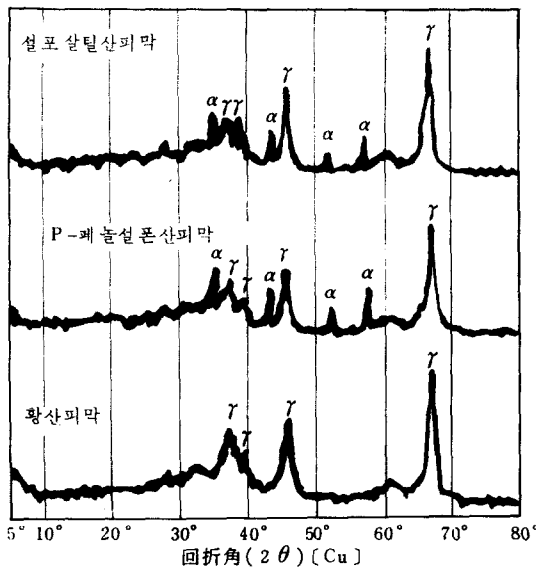


圖 4-13 1,000°C 加熱後의 산화피막의 X線回折패턴

에서 서서히 脫色한다. 900°C에서는 完全히 脫色하고 1,050°C에서는 失透化하여 白磁狀으로 된다. 被膜中에 S를 含有하고 있는 설포살티살 被膜의 加熱에 의한 X線回折變化를 圖 4-11에 또 黃酸被膜의 그것을 圖 4-12에 나타낸다. 圖 4-11에 나타낸 바와 같이 800°C에서 γ - Al_2O_3 이 晶出되기 시작하며 900°C에서 γ - Al_2O_3 으로 된다. 1,000°C에서는 α - Al_2O_3 가 晶出을 시작하여 1,050°C에서 α - Al_2O_3 로 된다. 또 黃酸被膜의 경우에는 1,000°C, 1時間에서 γ - Al_2O_3 으로 되어있다.

설포살티살被膜, p-페놀설포산被膜 및 黃酸被膜(A1100P材)의 1,000°C 加熱後의 X線回折圖는 圖 4-13에서 볼 수 있는 바와 같이 설포살티살被膜과 p-페놀설포산被膜의 그것과 類似하기는 하지만 이것들과 無色透明的 黃酸被膜과는 回折圖形이 다르다. 또 堯色被膜쪽이 轉移는 빠르고 黃酸被膜에서는 γ - Al_2O_3 뿐이지만 설포살티살被膜과 p-페놀설포산被膜에서는 α - Al_2O_3 을 볼 수 있다.

4-4 考 察

4-4-1 可視吸收스펙틀

可視吸收스펙틀 分析의 結果, 黃酸被膜(A1100P材) 설포살티살被膜, p-페놀설포산被膜, 크롬酸被膜, 에머탈被膜 및 알카리被膜의 吸收스펙틀은 450 $m\mu$ ~ 500 $m\mu$ 附近에 피크를 갖는 브로우드한 吸收로 되고, 可視領域에 있어서의 特定波長의 選擇吸收는 볼 수 없었다. 또 蓚酸被膜은 545 $m\mu$ 附近에 黃酸被膜(A4043P材)은 370 $m\mu$ 附近에 피크를 갖는 브로우드한 스펙틀이었다.

이들 브로우드한 스펙틀에는 크게 나누어 2개의 吸收가 있으며 그 하나는 680 $m\mu$ 附近에 다른 하나는 340 $m\mu$ 以下の 紫外部領域에 存在한다. 그리고 이 2개의 피크의 吸收強度는 紫外部쪽이 强하다, 이와같은 점으로써 推定할 수 있는 被膜의 色은 近紫外部의 吸收에 의한 黃色系의 色에 赤外部에 가까운 吸收에 의한 靑色系의 色이 加算된 色調라 생각되며 특히 黃色系가 支配因子로 되는 色調를 나타낸다.

事實 蓚酸被膜의 吸收스펙틀이 다른 것 보다는

約 60 m μ 長波長側に 있고 被膜은 他의 것보다도 黃色이 強하다.

黃酸被膜, 에머탈被膜 및 알카리被膜은 無色透明내지는 白色系의 色調임에도 불구하고 藤酸被膜등과 마찬가지로 近紫外部의 680 m μ 附近에 吸收를 갖지만 吸光度에 큰 差가 있으므로 거의 無色으로 觀察되는 것으로 생각된다. 크롬酸被膜의 色調도 乳白色이지만 吸收스펙틀의 피크는 알카리被膜에 比하여 約 45 m μ 短波長側に び나가고 있다. 이것은 被膜中의 Cr의 影響에 의한 것으로 생각된다.

8 種類의 被膜中에서 가장 특이한 吸收스펙틀을 나타내는 A4043p 材의 黃酸被膜은 370 m μ 附近에 작은 피크를 갖는 브로우드한 吸收로서 다른 被膜과는 多少 電子狀態가 다른 것으로 생각되는데 그것이 Si의 影響에 의한 것인지의 여부는 不明하다.

4-4-2 赤外線吸收스펙틀

赤外線吸收스펙틀의 結果를 考察하면 被膜中의 分子나 이온의 振動 및 回轉에너지 單位間의 遷移에 起因하는 吸收를 볼 수 있었다.

모든 被膜에서 볼 수 있었던 吸收는 3,500 cm⁻¹ 附近의 AlO \rightleftharpoons H의 伸縮振動에 의한 吸收, 1,600 cm⁻¹ 附近의 Al \rightleftharpoons O의 伸縮振動에 의한 吸收 및 1,100 cm⁻¹ 附近의 Al \rightleftharpoons OH의 變角振動에 의한 吸收, 나아가서 900 cm⁻¹ 附近의 極히 強한 Al \rightleftharpoons OAl에 의한 伸縮振動에 의한 吸收등이었다.^{26,27,28} 이밖의 吸收는 2,350 cm⁻¹ 附近에 나타나는 空氣中의 CO₂가 개스에 의한 것이라 생각되는 吸收가 있었다.

個의 被膜에 特有한 吸收로서는 藤酸被膜과 에머탈被膜에 1,550 ~ 1,590 cm⁻¹ 및 1,460 cm⁻¹ 附近에 2개의 幅넓은 吸收를 볼 수 있었다. 이것들은 -COO⁻에 歸屬된다.^{29,30} 그리고 黃酸被膜(A1100P 材), 설포포틸酸被膜 및 p-페닐설포酸被膜으로부터는 1,120 cm⁻¹ 附近에 >SO₂에 歸屬하는 吸收를 볼 수 있었다. 설포살틸酸被膜에는 설포酸基로 생각되는 極히 弱한 吸收가 1,300 cm⁻¹ 附近에서 볼 수 있었다. A4043P 材의 黃酸被膜의 吸收는 A1100P 材의 경우 類似하지만 1100 cm⁻¹ 附近의 >SO₂의 吸收는 비뚤어져 있으며 이것은 被膜中의 Si에 의한 影響이라 생각된다.

以上の 사실로 보아 被膜中의 S는 基로서 含有되며 黃酸被膜, 설포살틸酸被膜 및 p-페닐설포

酸被膜과 같은 黃酸支配型의 被膜中에는 SO₄²⁻가 含有되어 있음이 明白하며 또 暗褐色으로 染色한 설포살틸酸被膜과 같은 芳香族설포酸을 電解液成分으로 해서 生成되는 被膜中에서는 有機酸에 의한 吸收는 볼 수 없었다. 따라서 芳香族설포酸 自体는 被膜中에 侵入하지 않고 또 陽極酸化時의 分解도 일어나지 않는다고 생각되며 有機酸의 染色에 의 効果에 關해서는 赤外線吸收스펙틀로서는 明確한 結論은 얻을 수 없었다. 단 藤酸被膜 및 에머탈被膜에는 -COO⁻를 볼 수 있었지만 -COO⁻가 染色에 關与하고 있다고 생각되는 것은 藤酸被膜의 경우뿐이고 에머탈被膜中에 Ti가 含有되고 있는 것, 그리고 그것이 高電壓 電解에 의한 生成物임을 아울러 생각하면 染色에 의 寄与는 -COO⁻以外的 要因도 상당히 큰것으로 推定된다.³¹⁾

以上の 사실로 보아 赤外線吸收스펙틀에 의한 被膜의 分析結果를 종합해보면 表 4-2와 같다. 이것으로 보아 被膜은 라디칼을 含有하는 것과 金屬元素 또는 그 酸化物을 含有하는 被膜으로 分類할 수 있다.

4-4-3 X線마이크로아나라이저에 의한 考察

알루미늄과 酸素의 濃度分布는 A4043 P 材의 黃酸被膜을 除外하고는 極히 類似하며 알루미늄이 均一하게 酸化되고 있음이 明白해졌다. 단 에머탈被膜, 크롬酸被膜 및 알카리被膜에는 알루미늄의 濃度勾配를 볼 수 있었다. 이것은 일단 生成된 被膜이 時間的 經過에 따라 電解液에 의한 溶解를 받는다. 이는 微細孔이 表面에서부터 갈대기狀의 構造로 되어 있는 것을 볼 때 이와같이 推定된다. 또 알루미늄素材의 濃度を 100으로 했을 때의 被膜中의 알루미늄濃度は 圖 4-114에 나타낸 結果와 같다. 또한 알루미늄의 濃度勾配가 있는 것에 관하여는 被膜의 中心(두께 方向)의 值를 나타내었다.

이 圖로 보아 明白하듯이 알루미늄의 濃度は 알카리被膜을 除外하고는 黃酸支配型의 被膜과 金屬元素 또는 그 酸化物에 의한 被膜으로 分類할 수가 있다. 크롬酸被膜의 알루미늄의 濃度は 가장 理論值에 가깝지만 電解液側으로부터 金屬이 含入된 被膜은 알루미늄의 濃도가 薄어지는 傾向이 있었다. 또한 檢出된 元素는 태반이 被膜中에 存在하지만 微細孔中의 元素도 含有되어 있다고 생각된다.

被膜의 染色과 電解質의 關係에 관하여 考察하

면 被膜中에 Ti, Cr 및 P를 含有하는 被膜은 이들의 影響을 받아 乳白色系의 発色으로 되며 또 알루미늄素材中의 不純物³²⁾과 被膜表面의 微視的 凹凸이 色調에 影響을 주고 있는 것으로 推定된다.

그리고 被膜中에 주로 S를 含有한 被膜과 S以外에 Al을 除外한 金屬元素 또는 酸化物을 含有하는 被膜과는 그것들의 構造가 약간 다르며 発色の 因子가 兩者사이는 차이가 있는 것으로 생각된다. 事實 外觀觀察에 따르면 発色에 이온의 關与했다고 생각되는 被膜과 金屬이 關与했다고 생각되는 被膜과는 外觀의 으로도 差異가 明白하다. 그리고 $>SO_2^-$ 를 含有하고 있는 경우에도 그 色調는 無色透明과 暗褐色의 二者가 있

다는 사실로 생각해 보면 $>SO_2^-$ 가 主發色因子라고 생각되지는 않고 發色이 有機酸基 自体의 效果에 의한 것인지 또는 巰基의 分解에 의하여 生成하는 $>SO_2^-$ 가 因子로서 작용하는지는 明白하지 않다.

A4043P材의 黃酸被膜의 發色은 合金成分의 Si가 析出하고 있기 때문의 光의 散亂 및 吸收가 原因이라 생각된다. 其他의 微量元素(Fe, Cu, Zn, Mg, Mn 등)의 發色에의 寄与는 밝혀내지는 못하였지만 合金으로서의 各元素의 濃도가 높아지면 當然 合金發色으로 될 수 있다는 點을 考察해 微量元素도 色調에의 그 어떤 因子로 되는 것이라 推察된다.

4-4-4 被膜의 脱色과 転移

表 4 - 2 被膜中에 含有된 이온과 元素

被膜의 種類	電解液으로부터의 元素·이온		알루미늄 素材로부터의 元素
	金屬元素	이온	
黃酸被膜	-	SO_4^{2-}	
黃酸被膜 (A4043P)	-	SO_4^{2-}	Fe
설포살틸酸被膜	-	SO_4^{2-}	Si
P-페닐섰몬酸被膜	-	SO_4^{2-}	Cu
蓆酸被膜	-	COO^-	Zn
크롬酸被膜	Cr ※	-	Mn
알카리被膜	P ※	-	Mg
에머탈被膜	Ti ※	COO^-	

※ Cr, P, Ti가 被膜中에 金屬으로 含有되는지 그의 酸化物로 含有되는지는 明確치 않다.

圖 4 - 11에 나타냈듯이 섰포살틸酸被膜 및 p-페닐섰몬酸被膜에서는 脱色과 結晶化間에 關連性을 볼 수 있었지만 被膜中의 $>SO_2$ 의 分解가 約 900℃에서 顯著해짐을 考察할 때 黃酸이온의 分解와 被膜의 脱色과는 直接的인 關連이 없는 것으로 推定된다. 또 X線마이크로아나라이저에 의하여 加熱過程中的 S濃度를 分析한 結果를 圖 4 - 15에 나타낸다. 이것으로 보면 被膜中의 S濃度는 500℃까지는 變化가 없고 600℃에서 약간 減少하며 그 以上の 溫度에서는 상당히 急速하게 減少하여 1,100℃에서는 20~30 cps가 된다. 따라서 이런 點에서 보더라도 色の 脱色變

화와 S의 濃度變化間에는 相關性을 발견할 수 없었다. 黃酸被膜에서는 前期二者와 달리 1,000℃에서도 $\gamma-Al_2O_3$ 의 피크뿐인 것으로 보아 結晶化에 의한 轉移溫度는 前記二者와는 差異가 있다. 또 加熱에 의한 被膜의 密度變化는 圖 4 - 16과 같으며 이 圖로 보아도 800℃ 附近에서 轉移가 시작되는 듯 하며 1,000℃에 있어서는 아직 $\gamma-Al_2O_3$ 의 密度이고 1,100℃가 되면 $\alpha-Al_2O_3$ 와 같은 値가 된다. 따라서 섰포살틸酸被膜쪽이 黃酸被膜 보다도 높은 密度를 갖는다. 以上을 要約하면 다음과 같이 된다.

(i) 被膜은 모두 可視領域에 있어서 特定波

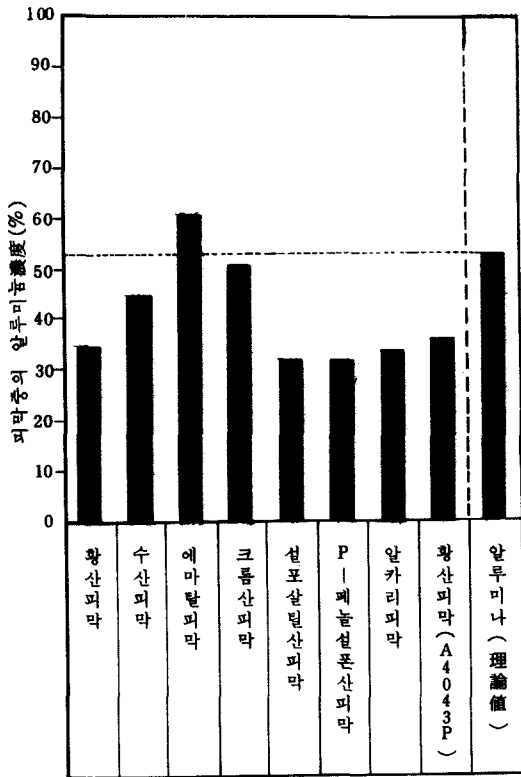


圖 4-14 피막중의 알루미늄의 농도比較

長의 選擇吸收를 나타내지 않았지만 被膜의 種類에 따라 吸收帶에 차이를 볼 수 있었다.

(ii) 加熱에 의한 相轉移에 差가 있는 것으로 보아 加熱前의 被膜의 構造는 다른 것으로 생각된다.

(iii) 被膜은 電解液의 種類에 따라 $>SO_2$ 나 $-COO^-$ 등의 이온을 주로 含有하는 被膜과 Al 以外的 金屬 또는 그 酸化物을 주로 含有하는 被膜의 2개로 分類된다.

(iv) 被膜의 表面色調은 라디칼을 含有하는 경우에는 透明黃色系이고 逆으로 金屬元素를 含有하는 경우에는 不透明하고 연한 乳白色系의 発色을 이루며 특히 에마탈被膜에서는 그 傾向이 현저하다.

(v) 黃酸이온을 含有하는 被膜의 発色因子에 関하여는 明白치는 않지만 설펜酸을 電解液成分으로서 갖는 경우에는 이것들이 発色에 寄与한다는 것을 豫測할 수 있다.

(vi) 被膜中에 殘留하는 合金成分은 被膜의 色調에 影響을 미치며 특히 Si에서는 이 現象이 현저하다.

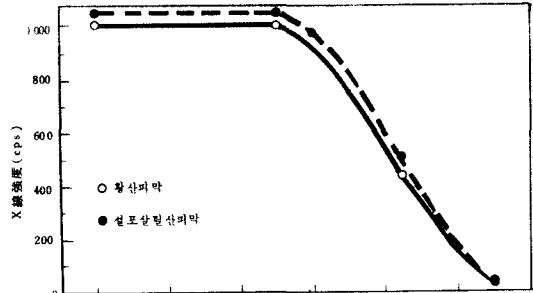


圖 4-15 X線 미량분석기에 의한 加熱前後的의 荧光농도의 變化

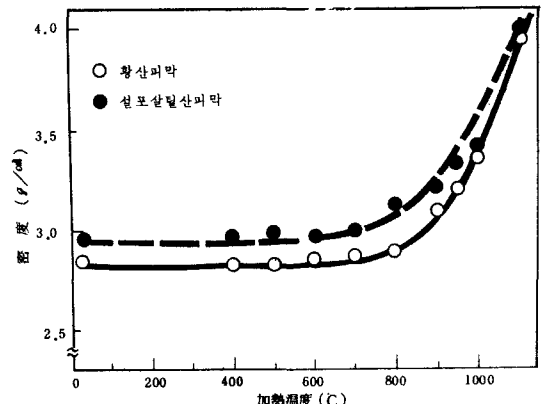


圖 4-16 加熱에 의한 피막의 密度變化

參 考 文 獻

24. Derbert E. Day; Nature, 200 649 (1963)
25. G. A. Dorsey, Jr.; J. Elec. Chem. Soc., 113 No 3 No 284 No 286 (1966)
26. G. A. Dorsey, Jr.; J. Elec. Chem. Soc., 115 1053 (1968)
27. 田島, 馬場, 村楨; 電氣化學, 38 122 (1970)
28. N. B. Colthup; J. Opt. Soc. Am., 40 397 (1950)
29. 力丸, 佐藤; 「金屬表面技術第 48 回 學術講演大會要旨集」, 18 (1973)
30. G. C. Wood, V, J. J. Marron, B. W. Lambert; Nature, 199 239 (1963)
31. 阿部, 内山, 大塚; 金屬表面技術, 24 36 (1979)
32. 福島; 「輕金屬學會第 34 回 春期學術講演大會要旨集」, 173 (1968)